

- 1 - IAP20 Rec'd PCT/PTO 06 JAN 2006

**Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion mit verbesserten Oberflächeneigenschaften, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung****Beschreibung**

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion mit verbesserten Oberflächeneigenschaften, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie  
5 deren Verwendung.

(Fluormodifizierte, wässrige) Polymere gewinnen aufgrund ihrer einzigartigen Oberflächeneigenschaften (wasser- und ölabweisend) immer mehr an Bedeutung und sind somit prädestiniert für die Verwendung als schmutzabweisende  
10 Beschichtungssysteme. Dies zeigt sich nicht zuletzt an der Fülle der zu diesem Thema in jüngerer Zeit veröffentlichten Literatur (R. Winter, P. G. Nixon, R. J. Terjeson, J. Nohtasham, N. R. Holcomb, D. W. Grainger, D. Graham, D. G. Castner, G. L. Gard, J. Fluorine Chem., 2002, 115(2), 107-113; R. D. van de Grampel, W. Ming, J. Laven, R. van der Linde, F. A. M. Leermakers, Macromol., 2002, 35(14), 5670-5680;  
15 V. Castelvetro, M. Aglietto, F. Ciardelli, O. Chiantore, M. Lazzari, L. Toniolo, J. Coat. Technol., 2002, 74, 57-66).

Wasserbasierende Copolymer-Dispersionen bzw. -Emulsionen basierend auf Perfluoralkylgruppen-haltigen Monomeren sind schon seit längerem bekannt. Sie  
20 dienen zur Hydro- und Oleophobierung vor allem von Textilien bzw. Teppichen auch in Verbindung mit weiteren Textilhilfsmitteln, vorausgesetzt die Perfluoralkylgruppen sind linear und enthalten mindestens 6 Kohlenstoff-Atome.

Zur Herstellung dieser Copolymer-Dispersionen bzw. Emulsionen via  
25 Emulsionspolymerisation werden unterschiedliche Emulgatorsysteme verwendet und man erhält je nach Art des verwendeten Emulgatorsystems anionisch oder kationisch stabilisierte Copolymer-Dispersionen bzw. -Emulsionen mit unterschiedlichen anwendungstechnischen Eigenschaften.

30 Wässrige Dispersionen von Perfluoralkylgruppen enthaltenden Pfpfocopolymerisaten und ihre Verwendung als Hydrophobierungs- und Oleophobierungsmittel sind aus der

- 2 -

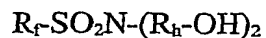
Patentliteratur bereits seit einiger Zeit bekannt.

Die EP 0 452 774 A1 und DE 34 07 362 A1 beschreiben ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen von Copolymerisaten und/oder  
 5 Pfpofcopolymerisaten aus ethylenisch ungesättigten Perfluoralkylmonomeren und nicht-fluormodifizierten ethylenisch ungesättigten Monomeren, wobei als Pfpofgrundlage wässrige emulgatorfreie Polyurethan-Dispersionen verwendet wurden.

10 In der DE 36 07 773 C2 werden Perfluoralkylliganden enthaltende Polyurethane beschrieben, die in Form einer wässrigen Dispersion, jedoch unter Verwendung externer Emulgatoren, oder in Form einer Lösung in einem organischen Lösemittel (gemisch) ausschließlich zur Ausrüstung von Textilmaterialien und von Leder verwendet werden.

15 Perfluoralkylgruppen enthaltende Polyurethane zur Oleophob- und Hydrophob-Ausrüstung von Textilien sind auch in den Patentdokumenten DE 14 68 295 A1, DE 17 94 356 A1, DE 33 19 368 A1, EP 0 103 752 A1, US 3,398,182 B1, US 3,484,281 B1 und US 3,896,251 B1 beschrieben. Diese Verbindungen erfordern allerdings für  
 20 die Anwendung große Mengen und zeigen eine ungenügende Haftung auf dem Substrat.

Die WO 99/26 992 A1 beschreibt wässrige fluor- und/oder silikonmodifizierte Polyurethan-Systeme mit geringen Oberflächenenergien, die zu wasser- und  
 25 lösemittelstabilen harten Polyurethan-Filmen mit anti-fouling Eigenschaften aushärten, wobei folgende beiden Perfluoralkyl-Komponenten offenbart werden:



30 mit  $R_f$  = Perfluoralkyl-Gruppe mit 1-20 C-Atomen und  $R_h$  = Alkyl-Gruppe mit 1-20 C-Atomen und



- 3 -

mit  $R_f = C_4-C_6$ -Fluoralkyl,  $R'_f = C_1-C_3$ -Fluoralkyl und  $R = C_1-C_2$ -Alkyl.

5 In Wasser dispergierbare Sulfo-Polyurethan- oder Sulfo-Polyharnstoff-Zusammensetzungen mit niedriger Oberflächenenergie, speziell für tinteaufnehmende Beschichtungen, werden in der EP 0 717 057 B1 beschrieben, wobei die hydrophoben Segmente aus Polysiloxan-Segmenten oder einer gesättigten fluoraliphatischen Gruppe mit 6-12 Kohlenstoff-Atomen bestehen, von denen wenigstens 4 vollständig fluoriert sind.

10

Wässrige Dispersionen von wasserdispergierbaren Polyurethanen mit Perfluoralkyl-Seitenketten ohne die Verwendung externer Emulgatoren sind aus der EP 0 339 862 A1 bekannt. Als Isocyanat-reaktive Komponente wurde hier ein fluoriertes Polyol verwendet, das durch freie radikalische Addition eines Polytetramethylenglykols an ein fluoriertes Olefin (siehe EP 0 260 846 B1) erhalten worden ist. Die erhaltenen Polyurethan-Dispersionen besitzen aber durchweg Festkörpergehalte von unter 30 Gew.-% und benötigen zudem erhebliche Mengen an hydrophiler Komponente. Die Oberflächenenergien der getrockneten Filme betragen immer noch  $>30 \text{ dyne cm}^{-1}$ .

20 In der US 4,636,545 werden wässrige Polyurethan-Dispersionen mit ggf. darin emulgierten blockierten Polyisocyanaten als Pflopfgrundlage zur radikalischen Pflpfung eines Polymerisats von ungesättigten Perfluoralkylmonomeren ( $M > 367$  Dalton) und ggf. ungesättigten Comonomeren (in Lösemittel oder wässriger Emulsion) für die Hydro- und Oleophobierung von Textilien, natürlichen und synthetischen Fasern, Papier und Leder beschrieben. Der Festkörpergehalt beträgt 5 25 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%, der Fluorgehalt 6 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%. Die fluorierte Seitenkette wird nicht als Monomer in die PU-Hauptkette eingebaut, sondern als ungesättigte Fluorverbindung auf die Hauptkette einer fertigen PU-Dispersion radikalisch aufgepfropft. Dazu wird die 30 ungesättigte Verbindung in Form einer Emulsion (lösemittelhaltig) der Polyurethan-Dispersion zugegeben.

- 4 -

Die US 5,703,194 beschreibt die kationische Polymerisation von Oxetanmonomeren mit perfluorierten Alkoxyseitenketten zur Herstellung von hydroxyfunktionellen Prepolymeren. Es werden jedoch keine wässrigen Systeme offenbart. Bedingt durch die Polyetherhauptkette sind die Systeme nicht UV-stabil.

5

In der EP 1 162 220 A1 werden kationische Polyurethan-Dispersionen, die thermisch nachvernetzbar sind, beschrieben. Die verwendeten Perfluoropolyether werden als Diol- oder Monolkomponente in die Hauptkette eingebaut. Die Molekularmassen der Polyurethane sind kleiner oder gleich 9000 Dalton.

10

Aus der WO 02/04 538 sind Systeme bekannt, bei denen Perfluoralkylseitenketten über Perfluorooxetanpolyol-Copolymere eingeführt werden. Bedingt durch die Polyetherhauptkette sind die Systeme nicht UV-stabil.

15

In der JP 09118843 werden wasserbasierende Zusammensetzungen aus fluormodifizierten Phosphorsäureestersalzen und einer niedermolekularen Urethanverbindung mit einem oder mehreren Perfluoralkylresten zur Vermeidung von Verfärbungen auf der Oberfläche von Abdichtungen an Stoßfugen beschrieben. Bei dieser Anmeldung handelt es sich nicht um ein PUR-Polymercoating.

20

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, eine ggf. fluormodifizierte Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion mit verbesserten Oberflächeneigenschaften zur permanenten öl- und wasserabweisenden Oberflächenbehandlung bzw. -modifizierung von mineralischen und nichtmineralischen Untergründen für verschiedene Anwendungsbereiche zu entwickeln, welche die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist, sondern gute anwendungstechnische Eigenschaften besitzt und gleichzeitig unter Berücksichtigung ökologischer, ökonomischer und physiologischer Aspekte hergestellt werden kann.

25  
30

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß durch die Bereitstellung einer Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion gelöst, welche dadurch hergestellt worden ist, dass man

- 5 -

- a) eine Dispersions-Komponente bzw. eine Bindemittel-Komponente auf Basis einer wässrigen Lösung oder Dispersion eines ggf. hydroxy- und/oder aminofunktionellen Polyurethan-Polymer-Hybrids mit ggf. fluorierten Seitenketten herstellt, wobei man

5

- a<sub>1</sub>) 5 bis 100 Gewichtsteile einer ggf. lateral fluormodifizierten anionisch stabilisierten Polyurethan-Basis-Dispersion (A) mit bevorzugt ideal linear segmentierter Struktur, einem polymer gebundenen Fluorgehalt von 0 bis 5 Gew.-%, einer Hydroxylzahl und/oder Aminzahl von 0 bis 250 mgKOH/g, einem Festkörpergehalt von 20 bis 60 Gew.-%, einem Lösemittelgehalt von 0 bis 20 Gew.-% und einer mittleren Molmasse von 5 000 bis 100 000 Dalton mit 3 bis 300 Gewichtsteilen einer Monomer-Komponente (B), bestehend aus

10

- (i) 1 bis 100 Gewichtsteilen eines oder mehrerer ungesättigter Monomere (B)

15

(i) mit einer oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen ausgewählt aus den Gruppen Acrylsäure und deren Derivate und/oder Methacrylsäure und deren Derivate und/oder Styrol und dessen Derivate

20

und/oder

- (ii) 1 bis 100 Gewichtsteilen eines oder mehrerer ungesättigter fluormodifizierter Monomere (B)(ii) mit einer oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen ausgewählt aus den Gruppen der Alkyl(per)fluoro(meth)acrylate und/oder (Per)fluoroalkyl(meth)acrylate und/oder (Per)fluoroalkyl-(per)fluoro(meth)acrylate und/oder Umsetzungsprodukte aus 1-(1-isocyanato-1-methyl-ethyl)-3-(2-propenyl)-benzol (m-TMI) und Perfluoroalkylalkoholen

25

30

und/oder

- (iii) 1 bis 100 Gewichtsteilen eines oder mehrerer ungesättigter (ggf. fluormodifizierter) Monomere (B)(iii) mit einer oder mehreren radikalisch

- 6 -

polymerisierbaren Doppelbindungen ausgewählt aus der Gruppe der polyhedralen oligomeren Polysilasesquioxane (POSS) der allgemeinen Formel  $(\text{RSiO}_{1.5})_n$  mit  $n = 4, 6, 8, 10, 12$  und  $R =$  beliebiger organischer Rest mit 1 bis 100 C-Atomen und 0 bis 50 N- und/oder O- und/oder F- und/oder Si- und/oder S-Atomen und einer Molmasse von 250 bis 25 000 Dalton,

mit 0,01 bis 10 Gewichtsteilen einer Initiator-Komponente (C), bestehend aus mindestens einem lipophilen Radikalinitiator mit einer oder mehreren thermisch labilen Azo- oder Peroxo-Gruppen sowie 0 bis 200 Gewichtsteilen Wasser versetzt, wobei die Monomer-Komponente (B), die Initiator-Komponente (C) und das Wasser gleichzeitig, nacheinander oder im Gemisch der Polyurethan-Basis-Dispersion (A) zudosiert werden können und anschließend

a<sub>2</sub>) im Reaktionsgemisch aus Stufe a<sub>1</sub>) durch den thermischen Zerfall der Komponente (C) eine radikalische Polymerisation der Komponente (B) innerhalb der Mizellen der Polyurethan-Basis-Dispersion (A) durchführt

sowie ggf.

b) anschließend die Dispersions- bzw. Bindemittel-Komponente aus den Komponenten (A) bis (C) aus der Stufe a<sub>2</sub>) mit 20 bis 100 Gewichtsteilen einer Vernetzer-Komponente bzw. eines Härters (D) umsetzt, wobei als Vernetzer-Komponente oder Härter (D) wasserdispergierbare (Lack-)Polyisocyanate mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanat-Gruppen eingesetzt werden, welche 0 bis 25 Gew.-% eines organischen Lösemittels enthalten können.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch die Verwendung geeigneter (Kombinationen) fluorierter Monomere in den Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen nicht nur harte Beschichtungssysteme bzw. Oberflächen mit sehr niedrigen kritischen Oberflächenspannungen  $\gamma_c$  (geringer als Teflon® mit 18,6 mN/m) und sehr hohen Kontaktwinkeln  $\theta$  (im Bereich von Teflon® mit 111 °) zugänglich

- 7 -

sind, sondern dass diese darüber hinaus auch noch eine gegenüber dem bekannten Stand der Technik deutlich verringerte Anschmutzungsneigung ("dirt pickup") aufweisen. Dieses Eigenschaftsprofil wird bereits mit sehr geringen Fluorgehalten (0,5 bis 2,0 Gew.-% bezogen auf das Festharz) bzw. mit sehr geringen Mengen an  
5 fluorierten Monomeren erzielt. Entscheidend hierfür ist, dass die Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen kovalent gebundene fluorierte Seitenketten aufweisen, die über die Polyurethan-Basis-Dispersion und/oder über radikalisch polymerisierbare Monomere eingeführt werden können. Zudem war nicht vorhersehbar, dass die ggf. fluormodifizierten Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen auch noch lösemittelfrei  
10 oder lösemittelarm und mit hohen Festkörpergehalten hergestellt werden können und nur einen sehr geringen Bedarf an stabilisierenden Gruppen benötigen.

Die erfindungsgemäße Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion mit verbesserten Oberflächeneigenschaften ist definiert durch ihr mehrstufiges Herstellverfahren. In der  
15 Reaktionsstufe a) wird zunächst eine wässrige Lösung oder Dispersion eines ggf. hydroxy- und/oder aminofunktionellen Polyurethan-Polymer-Hybrids (Bindemittel) hergestellt, die dann ggf. in der Reaktionsstufe b) weiter mit einer Vernetzer-Komponente (Härter) umgesetzt wird.

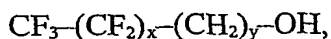
20 In der Reaktionsstufe a<sub>1</sub>) werden 5 bis 100 Gewichtsteile einer ggf. lateral fluormodifizierten anionisch stabilisierten Polyurethan-Basis-Dispersion (A) mit bevorzugt ideal linear segmentierter Struktur, einem polymer gebundenen Fluorgehalt von 0 bis 5 Gew.-%, einer Hydroxylzahl und/oder Aminzahl von 0 bis 250 mgKOH/g, einem Festkörpergehalt von 20 bis 60 Gew.-%, einem Lösemittelgehalt von 0 bis 20  
25 Gew.-% und einer mittleren Molmasse von 5 000 bis 100 000 Dalton mit einem Gemisch aus 3 bis 300 Gewichtsteilen einer Monomer-Komponente (B), bestehend aus 1 bis 100 Gewichtsteilen eines oder mehrerer ungesättigter Monomere (B)(i) mit einer oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen ausgewählt aus der Gruppen Acrylsäure und deren Derivate und/oder Methacrylsäure und deren  
30 Derivate und/oder Styrol und dessen Derivate und/oder 1 bis 100 Gewichtsteilen eines oder mehrerer ungesättigter fluormodifizierter Monomere (B)(ii) mit einer oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen ausgewählt aus den Gruppen der Alkyl(per)fluoro(meth)acrylate und/oder (Per)fluoroalkyl(meth)acrylate

- 8 -

und/oder (Per)fluoroalkyl-(per)fluoro(meth)acrylate und/oder Umsetzungsprodukte aus 1-(1-isocyanato-1-methyl-ethyl)-3-(2-propenyl)-benzol (m-TMI) und Perfluoroalkylalkoholen und/oder 1 bis 100 Gewichtsteilen eines oder mehrerer ungesättigter (ggf. fluormodifizierter) Monomere (B)(iii) mit einer oder mehreren  
 5 radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen ausgewählt aus der Gruppe der polyhedralen oligomeren Polysilasesquioxane (POSS) der allgemeinen Formel  $(\text{RSiO}_{1.5})_n$  mit  $n = 4, 6, 8, 10, 12$  und  $R =$  beliebiger organischer Rest mit 1 bis 100 C-Atomen und 0 bis 50 N- und/oder 0 bis 50 O- und/oder 0 bis 50 F- und/oder 0 bis 50 Si- und/oder 0 bis 50 S-Atomen und einer Molmasse von 250 bis 25 000 Dalton, und  
 10 0,01 bis 10 Gewichtsteilen einer Initiator-Komponente (C), bestehend aus mindestens einem lipophilen Radikalinitiator mit einer oder mehreren thermisch labilen Azo- oder Peroxo-Gruppen sowie 0 bis 200 Gewichtsteilen Wasser versetzt, wobei die Monomer-Komponente (B), die Initiator-Komponente (C) und das Wasser gleichzeitig, nacheinander oder im Gemisch der Polyurethan-Basis-Dispersion (A) zudosiert werden können, zu einer (fluormodifizierten) Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion umgesetzt.

Als Komponente (A) werden bevorzugt ggf. hydroxy- und/oder aminofunktionalisierte Polyurethan-Dispersionen auf Basis von (hydrophob  
 20 modifizierten) Polyalkylenglykolen, aliphatischen oder aromatischen Polyestern, Polycaprolactonen, Polycarbonaten,  $\alpha,\omega$ -Polybutadienpolyolen,  $\alpha,\omega$ -Polymethacrylatdiolen,  $\alpha,\omega$ -Dihydroxyalkylpolydimethylsiloxanen, Makromonomeren, Telechelen, hydroxyfunktionellen Epoxid-Harzen, oxidativ trocknenden Alkydharzen auf Basis von Bisepoxiden und ungesättigten Fettsäuren,  
 25 hydroxyfunktionellen Polysulfiden oder Gemischen daraus eingesetzt.

Insbesondere sind Polyurethan-Dispersionen geeignet, die als Baugruppen lateral fluormodifizierte Makromonomere auf Basis von Umsetzungsprodukten aus Perfluoroalkylalkoholen, Diisocyanaten und Diethanolamin, wobei vorzugsweise  
 30 Perfluoroalkylalkohole mit terminalen Methylen-Gruppen (Kohlenwasserstoff-Spacern) der allgemeinen Formel

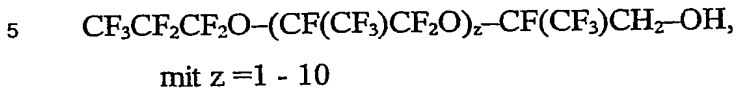




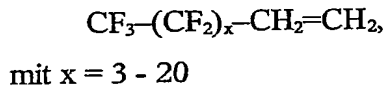
- 9 -

mit  $x = 3 - 20$  und  $y = 1 - 6$

oder Hexafluorpropenoxid (HFPO)-Oligomer-Alkohole der allgemeinen Formel



oder aber Gemische aus diesen eingesetzt werden, und/oder Perfluoroalkylalkenen  
und Diethanolamin, wobei vorzugsweise Perfluoroalkylalkene mit terminalen Methylen-  
10     Gruppen (Kohlenwasserstoff-Spacern) der allgemeinen Formel



15     oder aber Gemische aus diesen verwendet werden, und/oder Alkyl(per)fluoro(meth)  
acrylaten und/oder (Per)fluoroalkyl(meth)acrylaten und/oder (Per)fluoroalkyl-(per)  
fluoro(meth)acrylaten und Diethanolamin und/oder (Per)fluoroalkylalkylenoxiden und  
N-Methylethanolamin oder Diethanolamin enthalten.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die fluormodifizierte Polyurethan-Basis-Dispersion mit Hilfe des High Solids Zero VOC Process (vgl. EP 1 064 314 B1 sowie DE 102 08 567 A1) hergestellt. Dieses Verfahren stellt eine universelle Methode zur Herstellung von maßgeschneiderten Polyurethan-Dispersionen dar. Die geringen technischen Anforderungen des Verfahrens und der völlige Verzicht auf flüchtige und/oder nichtflüchtige organische Lösemittel ermöglichen hohe Raum/Zeit-Ausbeuten bei niedrigen Kosten. Die Performance der erfindungsgemäßen Polyurethan-Dispersionen hinsichtlich Lösemittel-Freiheit, Festkörper-Gehalt, Materialeigenschaften sind bemerkenswert. Hervorzuheben sind außerdem die Einfachheit und Reproduzierbarkeit des Verfahrens sowie die Lagerstabilität der Produkte. Diese Polyurethan-Dispersionen bzw. die Polyurethan-Polyharnstoff-Polymere weisen aufgrund ihres Herstellverfahrens eine ideal linear segmentierte Struktur auf. Bedingt durch die ideal linear segmentierte Struktur der Polyurethan-Polymeren resultiert intermolekular eine sehr ausgeprägte und

regelmäßige Domänen-Struktur aus Hartsegmenten und Weichsegmenten. Hartsegmente bestehen aus Strukturelementen mit starren Urethan- und Harnstoff-Gruppen sowie kurzkettigen Diolen, die eine starke interchenare Wechselwirkung ausüben. Weichsegmente bestehen aus flexiblen Struktur-Elementen mit Carbonat-, Ester- und Ether-Gruppen, die eine schwache interchenare Wechselwirkung ausüben.

Der Terminus "ideal linear segmentierten Polyurethan-Polyharnstoff-Polymere" implementiert, dass

- a) durch das zweistufige Herstellungsverfahren für das Polyurethan-Prepolymer nahezu ausschließlich symmetrische 2 : 1-Addukte aus 2 mol Polyisocyanat und 1 mol Polyol gebildet werden, wobei die Polyole mit den reaktiveren sekundären Isocyanat-Gruppen reagieren und die 2 : 1 - Addukte terminale primäre Isocyanat-Gruppen aufweisen,
- b) durch das zweistufige Herstellungsverfahren für das Polyurethan-Prepolymer die Bildung von Oligourethanen unterdrückt wird, die bei einer vergleichsweise geringen Gesamtmenge an Carboxyl- bzw. Carboxylat-Gruppen (DMPA) und/oder der Sulfonsäure- bzw. Sulfonat-Gruppen zu einer unsymmetrischen Ladungsdichteverteilung im Polyurethan-Polyharnstoff-Polymer führen würde,
- c) die 2 : 1-Addukte aus 2 mol Polyisocyanat und 1 mol Polyol über drei Struktureinheiten verfügen, die über zwei Urethan-Gruppen miteinander verknüpft sind,
- d) entweder zwei der 2 : 1-Addukte aus 2 mol Polyisocyanat und 1 mol Polyol über weitere Struktureinheiten und über eine oder zwei Harnstoff-Gruppen verknüpft sind (Kettenverlängerung mit difunktionellem Amin oder Wasser unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung) oder aber ein 2 : 1-Addukt aus 2 mol Polyisocyanat und 1 mol Polyol zur Polymerkette hin über weitere Struktureinheiten (s. u.) und über eine oder zwei Harnstoff-Gruppen verknüpft ist (Kettenverlängerung mit difunktionellem Amin oder Wasser unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung) und zum Polymerende hin über weitere Struktureinheiten und über eine Harnstoffgruppe verknüpft ist

- 11 -

(Kettenstoppung mit monofunktionellem Amin und/oder Wasser unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung),

- e) durch die Kettenverlängerung und ggf. Kettenstoppung sowie durch die Reaktion der verbleibenden NCO-Gruppen mit Wasser lineare Segment-Polymere mit exzellenten mechanischen Eigenschaften gebildet werden,
- g) eine gleichmäßige Verteilung der Carboxyl- bzw. Carboxylat-Gruppen (DMPA) und/oder der Sulfonsäure- bzw. Sulfonat-Gruppen hergestellt wird,
- f) die Sequenz der Kettenverlängerungsmittel für die Erzielung der exzellenten mechanischen Eigenschaften unerheblich ist,

und damit eine regelmäßige Sequenz durch die Abfolge der definierten und symmetrischen 2 : 1 - Addukte aus 2 mol Polyisocyanat und 1 mol Polyol über das gesamte Polyurethan-Polyharnstoff-Polymer erhalten wird.

Die exzellenten Material-Eigenschaften der (fluormodifizierten) Polyurethan-Dispersionen werden bei geeigneter Prozessführung auf die (fluormodifizierten) Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen übertragen. Je nach Wahl der (fluormodifizierten) Polyurethan-Dispersionen und der (fluormodifizierten) Monomer-  
 5 Komponente können Dehnung und Dehnung bei der Zugfestigkeit über weite Bereiche nahezu beliebig variiert werden.

Als Komponente (B)(i) werden mindestens ein Monomer mit einer oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen wie Acrylsäure und deren Derivate  
 10 und/oder Methacrylsäure und deren Derivate und/oder Styrol und dessen Derivate eingesetzt. Vorzugsweise werden Acrylsäure, Acrylsäureanhydrid, Acrylsäureamid, Acrylsäuredimethylamid, Acrylsäurenitril, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurevinylester, Acrylsäurepropylester, Acrylsäureisopropylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäureisobutylester, Acrylsäure-  
 15 tert.-butylester, Acrylsäurehexylester, Acrylsäurecyclohexylester, Acrylsäureoctylester, Acrylsäure-(2-ethylhexylester), Acrylsäure-(3,3,5-

trimethylhexylester), Acrylsäuredodecylester, Acrylsäureisododecylester,  
 Acrylsäureoctadecylester sowie Acrylsäure-(2-hydroxyethylester), Acrylsäure-  
 (hydroxypropylester) (Isomeren-Gemisch), Acrylsäure-[(2-dimethylamino)-  
 ethylester], Acrylsäure-[(3-dimethylamino)-propylester], Acrylsäure-(3-  
 5 sulfopropylester) Kaliumsalz, Methacrylsäure, Methacrylsäureanhydrid,  
 Methacrylsäureamid, Methacrylsäuredimethylamid, Methacrylsäurenitril,  
 Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Methacrylsäurevinylester,  
 Methacrylsäurepropylester, Methacrylsäureisopropylester, Methacrylsäurebutylester,  
 Methacrylsäureisobutylester, Methacrylsäure-tert.-butylester,  
 10 Methacrylsäurehexylester, Methacrylsäurecyclohexylester, Methacrylsäureoctylester,  
 Methacrylsäure-(2-ethylhexylester), Methacrylsäuredodecylester,  
 Methacrylsäureisododecylester, Methacrylsäureoctadecylester,  
 Methacrylsäurebenzylester sowie Methacrylsäure-(2-hydroxyethylester),  
 Methacrylsäure-(hydroxypropylester) (Isomeren-Gemisch), Methacrylsäure-[(2-  
 15 dimethylamino)-ethylester], Methacrylsäure-2,3-epoxypropylester, Methacrylsäure-  
 [2-(acetoacetoxy)-ethylester], Methacrylsäure-(3-sulfopropylester) Kaliumsalz,  
 Dimethyl-[2-(methacryloyloxy)-ethyl]-(3-sulfopropyl)-ammonium-betain, Dimethyl-  
 [3-(methacryloylamino)-propyl]-(3-sulfopropyl)-ammonium-betain, 2-Acrylamido-2-  
 methylpropan-1-sulfonsäure (AMPS®) und deren Salze, Styrol, Methylstyrol,  
 20 Ethylstyrol, Divinylbenzol, Styrolsulfonsäure, Natrium-Salz eingesetzt. Daneben  
 können auch noch (Meth)acrylsäureester mit einer radikalisch polymerisierbaren  
 Doppelbindung auf Basis von Methoxypolyethylenglykol, (Meth)acrylsäureester mit  
 zwei oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen auf Basis von  
 niedermolekularen und/oder hochmolekularen polymeren Polyolen eingesetzt werden.  
 25 Grundsätzlich ebenfalls geeignet sind Vinylhalogenide wie Vinylchlorid, Vinylester  
 wie Vinylacetat, 1,3-Butadien, Isopren sowie Maleinsäureanhydrid und dessen  
 Derivate. Besonders bevorzugt werden Kombinationen aus 5 bis 95 Gew.-%  
 Methylmethacrylat und 5 bis 95 Gew.-% n-Butylacrylat.

30 Als Komponente (B)(ii) wird mindestens ein fluormodifiziertes Monomere mit einer  
 oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen wie Alkyl(per)fluoro  
 (meth)acrylate und/oder (Per)fluoroalkyl(meth)acrylate und/oder (Per)fluoroalkyl-  
 (per)fluoro(meth)acrylate und/oder Umsetzungsprodukte aus 1-(1-Isocyanato-1-

- methyl-ethyl)-3-(2-propenyl)-benzol (m-TMI) und Perfluoroalkylalkoholen eingesetzt. Vorzugsweise werden 1H,1H,7H-Dodecafluoroheptylacrylat, 1H,1H,9H-Hexadecafluorononylacrylat, 1H,1H,3H-Hexafluorobutylacrylat, 1H,1H,5H-Octafluoropentylacrylat, 2,2,3,3,3-Pentafluoropropylacrylat, 2-(Perfluorobutyl)ethylacrylat, 3-(Perfluorobutyl)-2-hydroxypropylacrylat, 2-(Perfluorodecyl)ethylacrylat, 2-(Perfluorohexyl)ethylacrylat, 3-Perfluorohexyl-2-hydroxypropylacrylat, 2-(Perfluoro-3-methylbutyl)ethylacrylat, 3-(Perfluoro-3-methylbutyl)-2-hydroxypropylacrylat, 2-(Perfluoro-5-methylhexyl)ethylacrylat, 3-(Perfluoro-5-methylhexyl)-2-hydroxypropylacrylat, 2-(Perfluoro-7-methyloctyl)ethylacrylat, 3-(Perfluoro-7-methyloctyl)-2-hydroxypropylacrylat, 2-(Perfluorooctyl)ethylacrylat, 3-Perfluorooctyl-2-hydroxypropylacrylat, 1H,1H,3H-Tetrafluoropropylacrylat, 2,2,2-Trifluoroethylacrylat, 1H-1-(Trifluoromethyl)trifluoroethylacrylat, 1H,1H,7H-Dodecafluoroheptylmethacrylat, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluorodecylmethacrylat, 1H,1H,9H-Hexadecafluorononylmethacrylat, 1H,1H,3H-Hexafluorobutylmethacrylat, 1H,1H,5H-Octafluoropentylmethacrylat, 2,2,3,3,3-Pentafluoropropylmethacrylat, 2-(Perfluorobutyl)ethylmethacrylat, 3-(Perfluorobutyl)-2-hydroxypropylmethacrylat, 2-(Perfluorodecyl)ethylmethacrylat, 2-(Perfluorohexyl)ethylmethacrylat, 3-Perfluorohexyl-2-hydroxypropylmethacrylat, 2-(Perfluoro-3-methylbutyl)ethylmethacrylat, 3-(Perfluoro-3-methylbutyl)-2-hydroxypropylmethacrylat, 2-(Perfluoro-5-methylhexyl)ethylmethacrylat, 3-(Perfluoro-5-methylhexyl)-2-hydroxypropylmethacrylat, 2-(Perfluoro-7-methyloctyl)ethylmethacrylat, 3-(Perfluoro-7-methyloctyl)-2-hydroxypropylmethacrylat, 2-(Perfluorooctyl)ethylmethacrylat, 3-Perfluorooctyl-2-hydroxypropylmethacrylat, 1H,1H,3H-Tetrafluoropropylmethacrylat, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctylmethacrylat, 2,2,2-Trifluoroethylmethacrylat, 1H-1-(Trifluoromethyl)trifluoroethylmethacrylat eingesetzt. Besonders bevorzugt werden (Per)fluoroalkylmethacrylate.
- Als Komponente (B)(iii) wird mindestens ein (ggf. fluormodifiziertes) Monomer mit einer oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen wie polyhedrale oligomere Polysilasesquioxane (POSS) der allgemeinen Formel  $(\text{RSiO}_{1.5})_n$  mit  $n = 4, 6, 8, 10, 12$  und R = beliebiger organischer Rest mit 1 bis 100 C-Atomen und 0 bis 50

N- und/oder 0 bis 50 O- und/oder 0 bis 50 F- und/oder 0 bis 50 Si- und/oder 0 bis 50 S-Atomen eingesetzt.

Silasesquioxane sind oligomere oder polymere Stoffe, deren vollständig kondensierte  
5 Vertreter die allgemeinen Formel  $(\text{SiO}_{3/2}\text{R})_n$  besitzen, wobei  $n > 4$  und der Rest R ein Wasserstoffatom sein kann, meist jedoch einen organischen Rest darstellt. Die kleinste Struktur eines Silasesquioxans ist der Tetraeder. Voronkov und Lavrent'yev (Top. Curr. Chem. 102 (1982), 199-236) beschreiben die Synthese von vollständig kondensierten und unvollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxanen durch  
10 hydrolytische Kondensation trifunktioneller  $\text{RSiY}_3$ -Vorstufen, wobei R für einen Kohlenwasserstoffrest steht und Y eine hydrolysierbare Gruppe, wie z. B. Chlorid, Alkoxid oder Siloxid, darstellt. Lichtenhan et al. beschreiben die basenkatalysierte Herstellung von oligomeren Silasesquioxanen (WO 01/10 871). Silasesquioxane der Formel  $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$  (mit gleichen oder unterschiedlichen Kohlenwasserstoffresten R)  
15 können basenkatalysiert zu funktionalisierten, unvollständig kondensierten Silasesquioxanen, wie z. B.  $\text{R}_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$  oder auch  $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_2$  und  $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{10}(\text{OH})_4$ , umgesetzt werden (Chem. Commun. (1999), 2309-10; Polym. Mater. Sci. Eng. 82 (2000), 301-2; WO 01/10 871) und damit als Stammverbindung für eine Vielzahl verschiedener unvollständig kondensierter und funktionalisierter  
20 Silasesquioxane dienen. Insbesondere die Silasesquioxane (Trisilanoole) der Formel  $\text{R}_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$  lassen sich durch Umsetzung mit funktionalisierten, monomeren Silanen (corner capping) in entsprechend modifizierte oligomere Silasesquioxane überführen.

Vorzugsweise werden polyhedrale oligomere Polysilasesquioxane (POSS) der  
25 allgemeinen Formel  $(\text{RSiO}_{1.5})_8$  mit R = Methacryloyloxypropyl und ggf.  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  und/oder H und/oder  $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ -Alkyl und/oder  $\text{C}_3\text{-C}_{25}$ -Cycloalkyl und/oder  $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ -Aryl und/oder  $(\text{CH}_2)_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OMe}$  und/oder Aminopropyl und/oder Epoxypropyl und/oder Dimethoxysilyloxy und/oder Isocyanatopropyl und/oder Triethoxysilylpropyl eingesetzt. Als besonders bevorzugt  
30 sind polyhedrale oligomere Polysilasesquioxane (POSS) der allgemeinen Formel  $(\text{RSiO}_{1.5})_8$  mit R = Methacryloyloxypropyl und ggf.  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  und/oder Alkyl anzusehen.

- 15 -

Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedoch auch möglich, als Komponente (B)(iii) reaktive polyhedrale oligomere Polysilasesquioxane (POSS) der allgemeinen Formel

5



zu verwenden, wobei  $a = 0$  oder  $1$ ,  $b = 0$  oder  $1$ ,  $a + b = 1$ ,  $m = 2, 6, 8, 10, 12$  sowie  $R$  = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind oder weitere funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine Brückeneinheit angebunden sind,  $X$  = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxo-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphin-, Polyethergruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ  $X$  aufweisenden Substituenten vom Typ  $R$ , bedeuten und sowohl die Substituenten vom Typ  $R$  als auch die Substituenten vom Typ  $X$  gleich oder unterschiedlich sind.

Als Komponente (C) wird mindestens ein lipophiler Radikal-Initiator mit einer oder mehreren thermisch labilen Azo- oder Peroxo-Gruppen eingesetzt, der bei einer  
 10 Zerfallstemperatur im Bereich von 40 bis 120 °C eine Halbwertszeit von einer Stunde aufweist. Vorzugsweise werden anorganische Peroxide wie Ammoniumperoxodisulfat, Natriumperoxodisulfat, Kaliumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid, organische Peroxide wie Percarbonate, Diacylperoxide wie Dibenzoylperoxid, Alkylperoxide wie tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid,  
 15 Dialkylperoxide wie Di-tert.-butylperoxid, Acylalkylperoxide wie tert. Butylperoxybenzoat, Azo-Initiatoren wie 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) bzw. 2,2'-Azoisobutyronitril eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Radikal-Initiatoren, die bei einer Zerfallstemperatur von 70 bis 90° C eine Halbwertszeit von 1 Stunde aufweisen, insbesondere 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) und/oder 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril).  
 20

- 16 -

Das Initiator/Monomer-Molverhältnis der Komponenten (B) und (C) wird in einem Bereich von 0,001 bis 0,05 eingestellt.

Die Reaktionsstufe a<sub>1</sub>) wird bei einer Temperatur von 15 bis 35 °C, vorzugsweise bei  
5 20 bis 30 °C, durchgeführt.

Zur weiteren Durchführung dieses Verfahrens wird unter Anwendung der bei Polymerisationen üblichen Techniken in der Reaktionsstufe a<sub>2</sub>) im Reaktionsgemisch aus Stufe a<sub>1</sub>) durch den thermischen Zerfall der Komponente (C) eine radikalische  
10 Polymerisation der Komponente (B) innerhalb der Mizellen der Polyurethan-Basis-Dispersion (A) durchgeführt.

Zur Herstellung von Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen wird in der Technik üblicherweise das in der Literatur häufig als In-Situ Polymerisation bezeichnete  
15 Verfahren in seinen verschiedenen Varianten verwendet.

#### Variante A (Batch Process)

Die Monomeren werden einzeln bzw. im Gemisch vor der radikalischen Polymerisation vollständig in die Polyurethan-Basis-Dispersion eingebracht.  
20

#### Variante B (Seed-Feed Process)

Die Monomeren werden einzeln oder im Gemisch während der radikalischen Polymerisation kontinuierlich in die Polyurethan-Basis-Dispersion eingebracht.

#### Variante C (Kombination aus Batch Process und Seed-Feed Process)

Ein Teil der Monomeren wird einzeln oder im Gemisch vor der radikalischen Polymerisation in die Polyurethan-Basis-Dispersion eingebracht und der Rest der Monomeren wird einzeln oder im Gemisch während der radikalischen Polymerisation kontinuierlich in die Polyurethan-Basis-Dispersion eingebracht.  
30



Der Initiator kann zusammen mit den Monomeren oder separat zugegeben werden. Üblicherweise wird der Initiator vor der radikalischen Polymerisation in den Monomeren oder im Monomerengemisch gelöst oder in der mit Monomer oder Monomerengemisch versetzten Polyurethan-Basis-Dispersion gelöst.

5

Das Wasser dient zu Einstellung des Festkörpergehaltes und kann vor Zugabe der Monomeren bzw. des Monomerengemisches und/oder gemeinsam mit den Monomeren bzw. Monomerengemischen (Preemulsion) und/oder nach der radikalischen Polymerisation zugegeben werden.

10

Der Vorteil dieses Herstellungsverfahrens liegt darin, dass Monomere und Initiator zusammen bei Raumtemperatur zugegeben werden können und dass für deren Stabilisierung in der Polyurethan-Dispersion keinerlei zusätzliche (externe) Emulgatoren notwendig sind. Die Monomeren und der Initiator werden durch die Mizellen der Polyurethan-Dispersion emulgiert. Bei der radikalischen Polymerisation wird innerhalb der Micellen ein interpenetrating network aus Polyurethan-Harzen und Polymer-Harzen gebildet, die durch eine physikalische Vernetzung miteinander verbunden sind. Bei der Hybridisierung verringert sich die Ladungsdichte bzw. die Zahl der Carboxylat-Gruppen im Polyurethan-Polymer-Hybrid [ $\text{meq} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$ ] üblicherweise beträchtlich. Die Ladungsdichte der Mizellen der Polyurethan-Dispersion bzw. der anionisch modifizierten Polyurethan-Polymeren ist in jedem Fall ausreichend groß, um zusätzlich sowohl die Monomeren als auch die aus den Monomeren hergestellten Polymeren ausreichend stabilisieren zu können.

20

Die Emulsionspolymerisation in der Reaktionsstufe a<sub>2</sub>) wird vorzugsweise ohne weitere Emulgatoren durchgeführt. Nach beendeter Polymerisation wird die fertige fluormodifizierte Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion gemäß einer bevorzugten Ausführungsform abgekühlt und über ein 100µm-Sieb filtriert, evtl. vorhandener erhärteter Schaum wird dabei vollständig abgetrennt. Die Lagerstabilität der Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen beträgt mindestens ein Jahr.

30

Die Reaktionsstufe a<sub>2</sub>) wird bei einer Temperaturdifferenz von  $\pm 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$  bezogen auf die Temperatur, bei der die Komponente (C) eine Halbwertszeit von 1 Stunde

- 18 -

aufweist, durchgeführt. Vorzugsweise wird die Reaktionsstufe a<sub>2</sub>) bei einer Temperatur von  $80 \pm 10$  °C bei Verwendung von 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) und/oder 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) als Komponente (C) durchgeführt.

- 5 Der Gehalt an Carboxylat- und/oder Sulfonat-Gruppen im anionisch modifizierten Polyurethan-Hybrid-Polymer aus den Komponenten (A) bis (C) wird auf 5 bis 25 meq·(100 g)<sup>-1</sup>, vorzugsweise auf 10 bis 20 meq·(100-g)<sup>-1</sup>, und die Säurezahl auf 2,5 bis 15 meq KOH·g<sup>-1</sup>, vorzugsweise auf 5 bis 12,5 meq KOH·g<sup>-1</sup>, eingestellt.
- 10 Der Festkörper-Gehalt an (fluormodifiziertem) Polyurethan-Polymer-Hybrid bestehend aus den Komponenten (A) bis (C) wird auf 30 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise auf 40 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der (fluormodifizierten) Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion eingestellt.
- 15 Das Verhältnis der anteiligen Festkörper-Gehalte aus (fluormodifiziertem) Polyurethan-Harz aus der Komponente (A) und (fluormodifiziertem) Polymer-Harz aus Komponenten (B) und (C) wird vorzugsweise auf 20 zu 80 bis 80 zu 20 Gew.-%, vorzugsweise auf 40 zu 60 bis 60 zu 40 Gew.-%, eingestellt.

Die (fluormodifizierten) Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen enthalten weniger als 10 Gew.-% an organischen Lösemitteln, wobei diese vorwiegend durch die Polyurethan-Basis-Dispersion eingeführt werden. Zur Verbesserung der Verfilmung bzw. Koaleszenz der (fluormodifizierten) Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion können während oder nach der Herstellung gemäss den Reaktionsstufen a<sub>1</sub>) und a<sub>2</sub>) weitere organische Lösemittel bzw. Koaleszenzhilfsmittel wie N-Methylpyrrolidon, Glykolether wie Dipropylenglykoldimethylether (Proglyde DMM®) und cyclische Alkylencarbonate, eingesetzt werden. Bevorzugt enthält die (fluormodifizierte) Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion weniger als 10 Gew.-% an organischen Lösemitteln. Gemäss einer besonders bevorzugten Ausführungsform liegt die (fluormodifizierte) Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion lösemittelfrei vor.

20

Die mittleren Partikelgrößen der (fluormodifizierten) Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen aus den Komponenten (A) bis (C) betragen 50 bis 500 nm,

vorzugsweise 100 bis 400 nm.

Die mittleren Molekularmassen (Zahlenmittel) der (fluormodifizierten) Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen aus den Komponenten (A) bis (C) betragen 50 000 bis  
5 500 000 Dalton.

Der Restmonomer-Gehalt beträgt weniger als 0,1 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der (fluormodifizierten) Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion.

Das reine Polymer aus den Komponenten (B) und (C) in Reaktionsstufe a<sub>2</sub>) weist eine bevorzugte Glasübergangstemperatur von -50 bis +100 °C, insbesondere -25 bis +25  
10 °C, auf. Die Berechnung erfolgt mit Hilfe der Fox-Gleichung.

Ggf. wird in der anschließenden Reaktionsstufe b) die Dispersions-Komponente (Bindemittel) aus den Komponenten (A) bis (C) aus der Stufe a<sub>2</sub>) mit 20 bis 100 Gewichtsteilen einer Vernetzer-Komponente (D) (Härter) umgesetzt, wobei als  
15 Vernetzer-Komponente (D) wasserdispergierbare (Lack-)Polyisocyanate mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanat-Gruppen eingesetzt werden, welche 0 bis 25 Gew.-% eines organischen Lösemittels enthalten können. Das Verhältnis von Vernetzer-Komponente (D) zur Bindemittel-Komponente aus den Komponenten (A) bis (C) beträgt 1 : 3 bis 1 : 5. Nach der  
20 Applikation erhält man ein hochvernetztes fluormodifiziertes Polyurethan-Beschichtungssystem mit verbesserter Chemikalienbeständigkeit.

Als Vernetzer-Komponente (D) werden wasserdispergierbare Polyisocyanate mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanat-Gruppen, welche 0 bis 25 Gewichtsteile eines organischen Lösemittels enthalten,  
25 eingesetzt. Die aliphatischen Polyisocyanate sind gegenüber den aromatischen Polyisocyanaten zu bevorzugen. Geeignet sind insbesondere die in der Polyurethan-Chemie hinreichend bekannten "Lackpolyisocyanate" auf Basis von Bis-(4-isocyanatocyclo-hexyl)-methan (H<sub>12</sub>MDI), 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1-Isocyanato-5-isocyanatomethyl-3,3,5-trimethyl-cyclohexan (IPDI) oder  
30 Kombinationen daraus. Der Begriff "Lackpolyisocyanate" kennzeichnet Allophanat-,

- 20 -

Biuret-, Carbodiimid-, Isocyanurat-, Uretidion-, Urethan-Gruppen aufweisende  
Derivate dieser Diisocyanate, bei denen der Rest-Gehalt an monomeren Diisocyanaten  
dem Stand der Technik entsprechend auf ein Minimum reduziert wurde. Daneben  
können auch noch hydrophil modifizierte Polyisocyanate eingesetzt werden, die  
5 beispielsweise durch Umsetzung von "Lackpolyisocyanaten" mit Polyethylenglykol  
zugänglich sind. Als geeignete Polyisocyanate können beispielsweise handelsübliche  
HDI-Isocyanurate ohne (Handelsname Rhodocoat WT 2102, Fa. Rhodia AG) oder  
mit hydrophiler Modifizierung (Handelsname Basonat P LR 8878, Fa. BASF AG,  
Handelsname Desmodur DA bzw. Bayhydur 3100 der Fa. Bayer AG) eingesetzt  
10 werden. Bevorzugt werden aliphatische Polyisocyanate ohne permanente hydrophile  
Modifizierung.

Zur Herstellung des gebrauchsfertigen wässrigen hochvernetzten Zweikomponenten-  
Polyurethan-Beschichtungsmittels wird die Vernetzer-Komponente (D) ("Härter",  
15 Teil B) kurz vor der Verarbeitung in die Bindemittel-Komponente aus den  
Komponenten (A) bis (C) ("Stammlack", Teil A) eingemischt. Um ein problemloses  
Emulgieren zu erreichen, empfiehlt es sich, die Polyisocyanate mit geringen Mengen  
organischer Lösemittel wie z.B. Dipropylenglykoldimethylether (Proglyde DMM®),  
Butyl(di)glykolacetat oder Butylacetat zu verdünnen. Meistens sind einfache  
20 Emulgiertechniken beispielsweise mit einem mechanischen Rührwerk (Bohrmaschine  
mit Rührer) oder einfaches Mischen der beiden Komponenten per Hand ausreichend,  
um eine homogene Verteilung der Polyisocyanat-Tröpfchen in der Bindemittel-  
Komponente zu gewährleisten. Die Mengen der Bindemittel-Komponente und der  
Vernetzer-Komponente werden dabei so bemessen, dass das  $\text{NCO}/(\text{OH}+\text{NH}_{(2)})$ -  
25 Equivalentverhältnis der Isocyanat-Gruppen der Vernetzer-Komponente und der  
Hydroxyl- und/oder Amino-Gruppen der Bindemittel-Komponente auf 1,1 bis 1,6,  
vorzugsweise 1,2 bis 1,4 eingestellt wird.

Es lassen sich auf diese Weise, bedingt durch eine hohe Vernetzungsdichte in  
30 Verbindung mit einer hohen Härte, schmutzabweisende Beschichtungen mit  
hervorragenden Eigenschaften erzielen. Dies gilt sowohl im Hinblick auf die  
Verarbeitbarkeit als auch in Bezug auf die mechanischen Eigenschaften verbunden mit  
einer sehr guten Lösemittel- und Chemikalienbeständigkeit. Aufgrund des

- 21 -

vergleichsweise niedrigen Gehalts an hydrophilen Gruppen in der Bindemittel-Komponente zeichnen sich die Beschichtungen auch durch eine ausgezeichnete Wasserfestigkeit aus.

- 5 Die Reaktionsstufe b) wird bei einer Temperatur von 15 bis 35 °C, vorzugsweise bei 20 bis 30 °C, durchgeführt.

Obgleich die erfindungsgemäß formulierte Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion in ein- und zweikomponentiger Form zum Einsatz kommen kann, ist die  
10 einkomponentige Form wegen der besseren Handhabbarkeit als bevorzugt anzusehen. Im Falle einer zweikomponentigen Applikation werden die (fluormodifizierten) Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen als Bindemittel-Komponente und wasseremulgierbare Polyisocyanate als Härter-Komponente eingesetzt.

- 15 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung von (fluormodifizierten) Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen mit verbesserten Oberflächeneigenschaften im Bau- oder Industriebereich zur permanenten öl- und wasserabweisenden Oberflächenbehandlung bzw. -modifizierung von mineralischen und nichtmineralischen Untergründen, wie

20

- a) Anorganische Oberflächen,  
wie z.B. poröse, saugende, raue und polierte Baumaterialien und Bauwerkstoffe aller Art (wie z. B. Beton, Gips, Kieselsäure und Silikate, Kunststein, Naturstein (wie z. B. Granit, Marmor, Sandstein, Schiefer, Serpentin), Ton, Zement,  
25 Ziegel) sowie Emaille, Füllstoffe und Pigmente, Glas, Keramik, Metalle und Metalllegierungen,
- b) Organische Oberflächen,  
wie z. B. Holz und Holzwerkstoffe, Holzfurnier, glasfaserverstärkte Kunststoffe  
30 (GFK), Kunststoffe, Leder, Naturfasern, polare organische Polymere aller Art, Verbundmaterialien.

Die erfindungsgemäß vorgeschlagenen erfindungsgemäßen (fluormodifizierten)

Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen mit verbesserten Oberflächeneigenschaften eignen sich zur permanenten öl- und wasserabweisenden Oberflächenbehandlung bzw. -modifizierung in den Anwendungsbereichen

5     Bau, wie z. B.

- Antigraffiti / Antisoiling Coatings,
- Easy-To-Clean Coatings,
- weitere Beschichtungen aller Art (wie z. B. Balkonbeschichtungen, Dach  
10     (ziegel)beschichtungen, Einbrennlacke, Farben und Lacke, Fassadenfarben,  
Bodenbeschichtungen, leicht-, mittel und hochbelastbare Industrieböden,  
Parkdeckbeschichtungen, Sportböden),
- Abdichtungen,
- Betonfertigteile,
- Betonformteile,
- 15     •     Fliese und Fuge,
- Kleb- und Dichtstoffe,
- Lärmschutzwände,
- Korrosionsschutz,
- Putze und Dekorputze,
- 20     •     Wärmedämmverbundsysteme (WDVS) und Wärmedämmsysteme (WDS)

sowie

Nichtbau und Industrie, wie z. B.

- 25     •     Automobilindustrie,
- Coil Coatings,
- Einbrennlacke,
- Glasfassaden und Glasoberflächen,
- Keramik und Sanitärkeramik,
- 30     •     Lederzurichtung,
- oberflächenmodifizierte Füllstoffe und Pigmente,

- 23 -

- Papierbeschichtung,
- Rotoren von Windkraftanlagen
- Schiffsfarben.

5 Die erfindungsgemäßen (fluormodifizierten) Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen mit verbesserten Oberflächeneigenschaften können für die jeweiligen Anwendungsgebiete in formulierter oder unformulierter Form eingesetzt werden. Bei den Formulierungsbestandteilen handelt es sich bspw. um Entschäumer, Entlüfter, Gleit- und Verlaufadditive, Dispergieradditive, Substratnetzadditive, 10 Hydrophobierungsmittel, Rheologieadditive, Koaleszenzhilfsmittel, Mattierungsmittel, Haftvermittler, Frostschutzmittel, Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Bakterizide, Fungizide, weitere Polymere und/oder Polymer-Dispersionen, Füllstoffe, Pigmente und Nanopartikel aller Art oder geeignete Kombination daraus, wobei die einzelnen Formulierungs-Bestandteile dabei als inert zu betrachten sind. Die Formulierungs- 15 Bestandteile können während und/oder nach der Herstellung der (fluormodifizierten) Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen eingebracht werden. Es ist prinzipiell auch möglich, innerhalb von Formulierungen die erfindungsgemäßen (fluormodifizierten) Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen mit verbesserten Oberflächeneigenschaften mit wässrigen oder nichtwässrigen Bindemitteln zu kombinieren und/oder 20 Formulierungen auf Basis der erfindungsgemäßen (fluormodifizierten) Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen mit verbesserten Oberflächeneigenschaften mit Formulierungen auf Basis von wässrigen oder nichtwässrigen Bindemitteln zu kombinieren. Der Begriff wässrige oder nichtwässrige Bindemittel kennzeichnet dabei wasserbasierende Polyurethane, Polymer-Dispersionen, redispergierbare Polymer- 25 Pulver oder nichtwässrige lösemittelhaltige oder lösemittelfreie und ggf. reaktive Polymere. Zur Verbesserung der Ausrichtung der Perfluoroalkylketten bzw. zur Verhinderung der Mizellbildung an der Oberfläche können ggf. fluorhaltige Tenside eingesetzt werden.

30 Die Applikation der erfindungsgemäßen (fluormodifizierten) Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen mit verbesserten Oberflächeneigenschaften erfolgt mit den aus der Lacktechnologie bekannten Methoden, wie z.B. Fluten, Gießen, Rakeln, Rollen, Spritzen, Streichen, Tauchen, Walzen.

Die Trocknung und Aushärtung der aus den erfindungsgemäßen (fluormodifizierten) Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen mit verbesserten Oberflächeneigenschaften hergestellten Beschichtungen erfolgt im Allgemeinen bei normalen (Außen- und Innen-)Temperaturen im Bereich von 5 bis 50 °C, d.h. ohne spezielles Erhitzen der Beschichtungen, kann jedoch je nach Anwendung auch bei höheren Temperaturen im Bereich von 50 bis 150 °C erfolgen.

Es wird eine ggf. fluorierte Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion mit verbesserten Oberflächeneigenschaften (niedrige kritische Oberflächenspannungen  $\gamma_c$  und sehr hohe Kontaktwinkel  $\Theta$ ) beschrieben, die erhältlich ist, durch

- a) die Herstellung einer Dispersions-Komponente (Bindemittel) auf Basis einer wässrigen Lösung oder Dispersion eines ggf. hydroxy- und/oder aminofunktionellen Polyurethan-Polymer-Hybrids mit ggf. fluorierten Seitenketten

sowie ggf.

- b) die anschließende Umsetzung der Dispersions-Komponente aus Stufe a) mit einer Vernetzer-Komponente (D).

Die erfindungsgemäße Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion kann hierbei lösemittelfrei oder lösemittelarm und mit hohen Festkörpergehalten hergestellt werden und benötigt nur einen sehr geringen Bedarf an stabilisierenden Gruppen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen.



BeispieleBeispiel 1

5 Die fluormodifizierte Polyurethan-Basis-Dispersion (1) mit einem polymer gebundenen Fluorgehalt von 0,64 Gew.-%, einem Festkörpergehalt von 38 Gew.-% und einem Lösemittelgehalt von 3,60 Gew.-% NMP wird im Reaktionsgefäß bei Raumtemperatur vorgelegt und unter gleichmäßigem Rühren mit Wasser (2) verdünnt. Anschließend werden n-Butylacrylat (3) und Methylmethacrylat (4) unter  
10 Rühren zugegeben. Die Initiator-Komponente 2,2'-Azoisobutyronitril (5) wird danach gut eingerührt. Sodann wird die Reaktionsmischung auf 80 bis 85 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur für 5 Stunden gehalten. Anschließend wird die Dispersion auf 25 °C abgekühlt. Es wird eine feinteilige opake Hybrid-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von ca. 45 Gew.-% erhalten.

15

1.	fluormodifizierte Polyurethan-Dispersion (A)	400,00 g
2.	Leitungswasser	72,12 g
3.	n-Butylacrylat	20,27 g
4.	Methylmethacrylat	81,07 g
5.	2,2'-Azoisobutyronitril	1,27 g

Beispiel 2

Die fluormodifizierte Polyurethan-Basis-Dispersion (1) mit einem polymer gebundenen Fluorgehalt von 0,64 Gew.-%, einem Festkörpergehalt von 38 Gew.-%  
5 und einem Lösemittelgehalt von 3,60 Gew.-% NMP wird im Reaktionsgefäß bei Raumtemperatur vorgelegt und unter gleichmäßigem Rühren mit Wasser (2) verdünnt. Anschließend werden 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctylmethacrylat (3), Methylmethacrylat (4) und n-Butylacrylat (5) unter Rühren zugegeben. Die Initiator-Komponente 2,2'-Azobutyronitril (6) wird danach  
10 gut eingerührt. Sodann wird die Reaktionsmischung auf 80 bis 85 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur für 5 Stunden gehalten. Anschließend wird die Dispersion auf 25 °C abgekühlt. Es wird eine feinteilige opake Hybrid-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von ca. 45 Gew.-% erhalten.

15

1.	fluormodifizierte Polyurethan-Dispersion (A)	400,00 g
2.	Leitungswasser	18,40 g
3.	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctylmethacrylat	3,26 g
4.	Methylmethacrylat	55,37 g
5.	n-Butylacrylat	6,51 g
6.	2,2'-Azobutyronitril	0,80 g

- 27 -

Beispiel 3

Die fluormodifizierte Polyurethan-Basis-Dispersion (1) mit einem polymer gebundenen Fluorgehalt von 0,64 Gew.-%, einem Festkörpergehalt von 38 Gew.-%  
 5 und einem Lösemittelgehalt von 3,60 Gew.-% NMP wird im Reaktionsgefäß bei Raumtemperatur vorgelegt und unter gleichmäßigem Rühren mit Wasser (2) verdünnt. Anschließend werden 3-{3,5,7,9,11,13,15-Heptaisobutylpentacyclo [9.5.1.1  
 (3,9).1(5,15).1(7,13)]octasiloxan-1-yl}propylmethacrylat ( $C_{35}H_{74}O_{14}Si_8$ ) (3),  
 Methylmethacrylat (4) und n-Butylacrylat (5) separat gemischt und dann unter Rühren  
 10 zugegeben. Die Initiator-Komponente 2,2'-Azobisisobutyronitril (6) wird danach gut eingerührt. Sodann wird die Reaktionsmischung auf 80 bis 85 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur für 5 Stunden gehalten. Anschließend wird die Dispersion auf 25 °C abgekühlt. Es wird eine feinteilige opake Hybrid-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von ca. 45 Gew.-% erhalten.

15

1.	Fluormodifizierte Polyurethan-Dispersion (A)	400,00 g
2.	Leitungswasser	39,07 g
3.	methacryloylfunktionelles POSS	4,09 g
4.	Methylmethacrylat	69,57 g
5	n-Butylacrylat	8,18 g
6.	2,2'-Azobisisobutyronitril	1,00 g

- 28 -

Beispiel 4

Die fluormodifizierte Polyurethan-Basis-Dispersion (1) mit einem polymer gebundenen Fluorgehalt von 0,64 Gew.-%, einem Festkörpergehalt von 38 Gew.-%  
5 und einem Lösemittelgehalt von 3,60 Gew.-% NMP wird im Reaktionsgefäß bei Raumtemperatur vorgelegt und unter gleichmäßigem Rühren mit Wasser (2) verdünnt. Anschließend werden 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluorodecylmethacrylat (3), Methylmethacrylat (4) und n-Butylacrylat (5) unter Rühren zugegeben. Die Initiator-Komponente 2,2'-Azobisisobutyronitril (6) wird  
10 danach gut eingerührt. Sodann wird die Reaktionsmischung auf 80 bis 85 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur für 5 Stunden gehalten. Anschließend wird die Dispersion auf 25 °C abgekühlt. Es wird eine feinteilige opake Hybrid-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von ca. 45 Gew.-% erhalten.

15

1.	fluormodifizierte Polyurethan-Dispersion (B)	400,00 g
2.	Leitungswasser	18,19 g
3.	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluorodecylmethacrylat	3,26 g
4.	Methylmethacrylat	55,37 g
5.	n-Butylacrylat	6,51 g
6.	2,2'-Azobisisobutyronitril	0,80 g

- 29 -

Beispiel 5

Die Polyurethan-Basis-Dispersion (1) mit einem Festkörpergehalt von 40 Gew.-% und einem Lösemittelgehalt von 3,73 Gew.-% NMP wird im Reaktionsgefäß bei Raumtemperatur vorgelegt und unter gleichmäßigem Rühren mit Wasser (2) verdünnt. Anschließend werden 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctylmethacrylat (3), Methylmethacrylat (4) und n-Butylacrylat (5) unter Rühren zugegeben. Die Initiator-Komponente 2,2'-Azoisobutyronitril (6) wird danach gut eingerührt. Sodann wird die Reaktionsmischung auf 80 bis 85 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur für 5 Stunden gehalten. Anschließend wird die Dispersion auf 25 °C abgekühlt. Es wird eine feinteilige opake Hybrid-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von ca. 45 Gew.-% erhalten.

1.	Polyurethan-Dispersion (B)	400,00 g
2.	Leitungswasser	87,56 g
3.	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctylmethacrylat	4,09 g
4.	Methylmethacrylat	67,11 g
5.	n-Butylacrylat	10,64 g
6.	2,2'-Azoisobutyronitril	1,34 g

- 30 -

Beispiel 6

Die Polyurethan-Basis-Dispersion (1) mit einem Festkörpergehalt von 40 Gew.-% und einem Lösemittelgehalt von 3,73 Gew.-% NMP wird im Reaktionsgefäß bei Raumtemperatur vorgelegt und unter gleichmäßigem Rühren mit Wasser (2) verdünnt. Anschließend werden 3-{3,5,7,9,11,13,15-Heptaisobutypentacyclo [9.5.1.1 (3,9).1(5,15).1(7,13)]octasiloxan-1-yl}propylmethacrylat ( $C_{35}H_{74}O_{14}Si_8$ ) (3), Methylmethacrylat (4) und 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctylmethacrylat (5) separat gemischt und dann unter Rühren zugegeben. Die Initiator Komponente 2,2'-Azobisisobutyronitril (6) wird danach gut eingerührt. Sodann wird die Reaktionsmischung auf 80 bis 85 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur für 5 Stunden gehalten. Anschließend wird die Dispersion auf 25 °C abgekühlt. Es wird eine feinteilige opake Hybrid-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von ca. 45 Gew.-% erhalten.

15

1.	Polyurethan-Dispersion (B)	400,00 g
2.	Leitungswasser	40,37 g
3.	methacryloylfunktionelles POSS	2,74 g
4.	Methylmethacrylat	60,34 g
5.	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctylmethacrylat	5,49 g
6.	2,2'-Azobisisobutyronitril	0,81 g

- 31 -

Beispiel 7

Die Polyurethan-Basis-Dispersion (1) mit einem Festkörpergehalt von 40 Gew.-% und einem Lösemittelgehalt von 3,73 Gew.-% NMP wird im Reaktionsgefäß bei Raumtemperatur vorgelegt und unter gleichmäßigem Rühren mit Wasser (2) verdünnt. Anschließend werden 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluorodecylmethacrylat (3), Methylmethacrylat (4) und n-Butylacrylat (5) unter Rühren zugegeben. Die Initiator Komponente 2,2'-Azobisisobutyronitril (6) wird danach gut eingerührt. Sodann wird die Reaktionsmischung auf 80 bis 85 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur für 5 Stunden gehalten. Anschließend wird die Dispersion auf 25 °C abgekühlt. Es wird eine feinteilige opake Hybrid-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von ca. 45 Gew.-% erhalten.

1.	Polyurethan-Dispersion (B)	400,00 g
2.	Leitungswasser	87,19 g
3.	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluorodecylmethacrylat	7,47 g
4.	Methylmethacrylat	87,47 g
4.	n-Butylacrylat	11,73 g
5.	2,2'-Azobisisobutyronitril	1,04 g

### Ansprüche

#### 1. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion, erhältlich durch

- 5 a) Herstellung einer Dispersions-Komponente bzw. einer Bindemittel-Komponente auf Basis einer wässrigen Lösung oder Dispersion eines ggf. hydroxy- und/oder aminofunktionellen Polyurethan-Polymer-Hybrids mit ggf. fluorierten Seitenketten, wobei man
- 10 a<sub>1</sub>) 5 bis 100 Gewichtsteile einer ggf. lateral fluormodifizierten anionisch stabilisierten Polyurethan-Basis-Dispersion (A) mit bevorzugt ideal linear segmentierter Struktur, einem polymer gebundenem Fluorgehalt von 0 bis 5 Gew.-%, einer Hydroxylzahl und/oder Aminzahl von 0 bis 250 mgKOH/g, einem Festkörpergehalt von 20 bis 60 Gew.-%, einem
- 15 Lösemittelgehalt von 0 bis 20 Gew.-% und einer mittleren Molmasse von 5 000 bis 100 000 Dalton mit einem Gemisch aus 3 bis 300 Gewichtsteilen einer Monomer-Komponente (B), bestehend aus
- 20 (i) 1 bis 100 Gewichtsteilen eines oder mehrerer ungesättigter Monomere (B)(i) mit einer oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen ausgewählt aus den Gruppen Acrylsäure und deren Derivate und/oder Methacrylsäure und deren Derivate und/oder Styrol und dessen Derivate
- 25 und/oder
- 30 (ii) 1 bis 100 Gewichtsteilen eines oder mehrerer ungesättigter fluormodifizierter Monomere (B)(ii) mit einer oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen ausgewählt aus den Gruppen der Alkyl(per)fluoro(meth)acrylate und/oder (Per) fluoroalkyl(meth)acrylate und/oder (Per)fluoroalkyl-(per)fluoro (meth)acrylate und/oder Umsetzungsprodukte aus 1-(1-isocyanato-1-methyl-ethyl)-3-(2-propenyl)-benzol (m-TMI) und



## Perfluoroalkylalkoholen

und/oder

5 (iii) 1 bis 100 Gewichtsteilen eines oder mehrerer ungesättigter ggf. fluormodifizierter Monomere (B)(iii) mit einer oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen ausgewählt aus der Gruppe der reaktiven polyhedralen oligomeren Polysilasesquioxane (POSS) der allgemeinen Formel  $(\text{RSiO}_{1.5})_n$  mit  $n = 4, 6, 8, 10, 12$  und R = organischer Rest mit 1 bis 100 C-Atomen und 0 bis 50 N- und/oder 0 bis 50 O- und/oder 0 bis 50 F- und/oder 0 bis 50 Si- und/oder 0 bis 50 S-Atomen und einer Molmasse von 250 bis 25 000 Dalton,

15 mit 0.01 bis 10 Gewichtsteilen einer Initiator-Komponente (C), bestehend aus mindestens einem lipophilen Radikalinitiator mit einer oder mehreren thermisch labilen Azo- oder Peroxo-Gruppen sowie 0 bis 200 Gewichtsteilen Wasser versetzt, wobei die Monomer-Komponente (B), die Initiator-Komponente (C) und das Wasser gleichzeitig, nacheinander oder im Gemisch der Polyurethan-Basis-Dispersion (A) zudosiert werden können und anschließend

20 a<sub>2</sub>) im Reaktionsgemisch aus Stufe a<sub>1</sub>) durch den thermischen Zerfall der Komponente (C) eine radikalische Polymerisation der Komponente (B) innerhalb der Mizellen der Polyurethan-Basis-Dispersion (A) durchführt

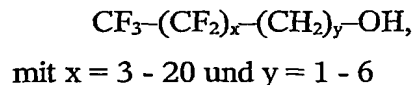
sowie ggf. durch

30 b) die anschließende Umsetzung der Dispersions- bzw. Bindemittel-Komponente aus den Komponenten (A) bis (C) aus der Stufe a<sub>2</sub>) mit 20 bis 100 Gewichtsteilen einer Vernetzer-Komponente (D) (Härter), wobei als Vernetzer-Komponente (D) wasserdispergierbare (Lack-)Polyisocyanate mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch und/oder aromatisch gebundenen

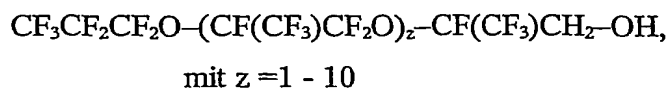
- 34 -

Isocyanat-Gruppen eingesetzt werden, welche 0 bis 25 Gew.-% eines organischen Lösemittels enthalten können.

2. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (A) ggf. hydroxy- und/oder aminofunktionalisierte Polyurethan-Dispersionen auf Basis von (hydrophob modifizierten) Polyalkylenglykolen, aliphatischen oder aromatischen Polyestern, Polycaprolactonen, Polycarbonaten,  $\alpha,\omega$ -Polybutadienpolyolen,  $\alpha,\omega$ -Polymethacrylatdiolen,  $\alpha,\omega$ -Dihydroxyalkylpolydimethylsiloxanen, Makromonomeren, Telechelen, hydroxyfunktionellen Epoxid-Harzen, oxidativ trocknender Alkydharzen auf Basis von Bisepoxiden und ungesättigten Fettsäuren, hydroxyfunktionellen Polysulfiden oder Gemischen daraus eingesetzt werden.
3. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (A) Polyurethan-Dispersionen eingesetzt werden, die als Baugruppen lateral fluormodifizierte Makromonomere auf Basis von Umsetzungsprodukten aus
- a) Perfluoroalkylalkoholen, Diisocyanaten und Diethanolamin, wobei vorzugsweise Perfluoroalkylalkohole mit terminalen Methylen-Gruppen (Kohlenwasserstoff-Spacern) der allgemeinen Formel



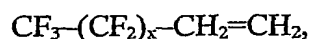
oder Hexafluorpropenoxid (HFPO)-Oligomer-Alkohole der allgemeinen Formel



oder aber Gemische aus diesen eingesetzt werden,

und/oder

- b) Perfluoroalkylalkenen und Diethanolamin, wobei vorzugsweise Perfluoroalkylalkene mit terminalen Methylen-Gruppen (Kohlenwasserstoff-Spacern) der allgemeinen Formel



mit  $x = 3 - 20$

oder aber Gemische aus diesen eingesetzt werden,

und/oder

- c) Alkyl(per)fluoro(meth)acrylaten und/oder (Per)fluoroalkyl(meth)acrylaten und/oder (Per)fluoroalkyl-(per)fluoro(meth)acrylaten und Diethanolamin

und/oder

- d) (Per)fluoroalkylalkylenoxiden und N-Methylethanolamin oder Diethanolamin

enthalten.

4. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (B)(iii) reaktive polyhedrale oligomere Polysilasesquioxane (POSS) der allgemeinen Formel  $(\text{RSiO}_{1.5})_8$  mit  $\text{R} = \text{Methacryloyloxypropyl}$  und ggf.  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  und/oder  $\text{H}$  und/oder  $\text{C}_1\text{-C}_{25}\text{-Alkyl}$  und/oder  $\text{C}_3\text{-C}_{25}\text{-Cycloalkyl}$  und/oder  $\text{C}_6\text{-C}_{30}\text{-Aryl}$  und/oder  $(\text{CH}_2)_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OMe}$  und/oder Aminopropyl und/oder Epoxypropyl und/oder Dimethoxysilyloxy und/oder Isocyanatopropyl und/oder Triethoxysilylpropyl eingesetzt werden.

5. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (B)(iii) reaktive polyhedrale oligomere Polysilasesquioxane (POSS) der allgemeinen Formel



verwendet werden,

wobei

- a = 0 oder 1,  
 10 b = 0 oder 1,  
 a + b = 1,  
 m = 2, 6, 8, 10, 12 sowie  
 R = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkynylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind oder weitere funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine Brückeneinheit angebunden sind,  
 15 X = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxo-, Alkoxysiloxo-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphin-, Polyethergruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ X aufweisenden Substituenten vom Typ R,  
 20 bedeuten und sowohl die Substituenten vom Typ R als auch die Substituenten vom Typ X gleich oder unterschiedlich sind.  
 25

6. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (C) ein Radikal-Initiator eingesetzt wird, der bei einer Zerfallstemperatur im Bereich von 40 bis 120 °C  
 30 eine Halbwertszeit von 1 Stunde aufweist.

7. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (C) 2,2'-Azobis(2-

- 37 -

methybutyronitril) und/oder 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) eingesetzt wird.

8. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Initiator/Monomer-Molverhältnis der Komponenten (B) und (C) auf einen Wert von 0,001 bis 0,05 eingestellt wird.
9. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass im anionisch modifizierten Polyurethan-Hybrid-Polymer aus den Komponenten (A) bis (C) der Gehalt an Carboxylat- und/oder Sulfonat-Gruppen auf 5 bis 25 meq·(100 g)<sup>-1</sup>, vorzugsweise auf 10 bis 20 meq·(100 g)<sup>-1</sup>, und die Säurezahl auf 2,5 bis 15 meq KOH·g<sup>-1</sup>, vorzugsweise auf 5 bis 12,5 meq KOH·g<sup>-1</sup>, eingestellt wird.
10. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Festkörper-Gehalt an fluormodifiziertem Polyurethan-Hybrid-Polymer bestehend aus den Komponenten (A) bis (C), auf 30 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise auf 40 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion eingestellt wird.
11. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der anteiligen Festkörper-Gehalte aus (fluormodifiziertem) Polyurethan-Harz aus der Komponente (A) und (fluormodifiziertem) Polymer-Harz aus den Komponenten (B) und (C) auf 20 zu 80 bis 80 zu 20 Gew.-%, vorzugsweise auf 40 zu 60 bis 60 zu 40 Gew.-%, eingestellt wird.
12. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyurethan-Dispersionen oder Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen weniger als 10 Gew.-% an organischen Lösemitteln enthalten.
13. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Partikelgröße der Mizellen 50 bis 500

nm, vorzugsweise 100 bis 400 nm, beträgt.

14. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Molmasse (Zahlenmittel) 50 000 bis 500 000 Dalton beträgt.
15. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Vernetzer-Komponente (D) zur Bindemittel-Komponente aus den Komponenten (A) bis (C) 1 : 3 bis 1 : 5 beträgt.
16. Verfahren zur Herstellung der Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass eine Dispersions-Komponente hergestellt wird, indem man
- a<sub>1</sub>) eine ggf. fluormodifizierte Polyurethan-Basis-Dispersion (A) ggf. mit Wasser verdünnt und mit einem vorgefertigten Gemisch der Komponenten (B) und (C) sowie mit Wasser versetzt, wobei die Monomer-Komponente (B) oder deren Einzelbestandteile, die Initiator-Komponente (C) und das Wasser gleichzeitig, nacheinander oder im Gemisch der Polyurethan-Basis-Dispersion (A) zudosiert werden können und schließlich
- a<sub>2</sub>) durch den thermischen Zerfall der Komponente (C) eine radikalische Polymerisation der Komponente (B) durchführt
- sowie ggf. durch
- b) die Bindemittel-Komponente aus den Komponenten (A) bis (C) aus Stufe a<sub>2</sub>) anschließend mit 20 bis 100 Gewichtsteilen einer Vernetzer-Komponente (D) umsetzt.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsstufe

a<sub>1</sub>) bei einer Temperatur von 15 bis 35 °C, vorzugsweise bei 20 bis 30 °C, durchgeführt wird.

5 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsstufe a<sub>2</sub>) bei einer Temperaturdifferenz von  $\pm 10$  °C bezogen auf die Temperatur, bei der die Komponente (C) eine Halbwertszeit von 1 Stunde aufweist, durchgeführt wird.

10 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsstufe a<sub>2</sub>) vorzugsweise bei einer Temperatur von  $80 \pm 10$  °C bei Verwendung von 2,2'-Azobisisobutyronitril als Komponente (C) durchgeführt wird.

15 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die radikalische Polymerisation in der Reaktionsstufe a<sub>2</sub>) ohne weitere Emulgatoren durchgeführt wird.

20 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsstufe b) bei einer Temperatur von 15 bis 35 °C, vorzugsweise bei 20 bis 30 °C, durchgeführt wird.

25 22. Verwendung der Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass sie in ein- oder zweikomponentiger Form eingesetzt wird.

30 23. Verwendung der Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass bei zweikomponentiger Applikation formulierte oder unformulierte Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion als Bindemittel-Komponente und wasseremulgierbare (Lack-)Polyisocyanate als Härter-Komponente eingesetzt werden.

24. Verwendung der Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion einem der Ansprüche 22 oder 23 im Bau- oder Industriebereich zur permanenten öl- und

- 40 -

wasserabweisenden Oberflächenbehandlung bzw. -modifizierung von mineralischen und nichtmineralischen Untergründen, wie

a) Anorganische Oberflächen,

wie z.B. poröse, saugende, raue und polierte Baumaterialien und Bauwerkstoffe aller Art (wie z. B. Beton, Gips, Kieselsäure und Silikate, Kunststein, Naturstein (wie z. B. Granit, Marmor, Sandstein, Schiefer, Serpentin), Ton, Zement, Ziegel) sowie Emaille, Füllstoffe und Pigmente, Glas, Keramik, Metalle und Metalllegierungen,

b) Organische Oberflächen,

wie z. B. Holz und Holzwerkstoffe, Holzfurnier, glasfaserverstärkte Kunststoffe (GFK), Kunststoffe, Leder, Naturfasern, polare organische Polymere aller Art, Verbundmaterialien.

25. Verwendung der Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 22 bis 24 zur permanenten öl- und wasserabweisenden Oberflächenbehandlung bzw. -modifizierung von mineralischen und nichtmineralischen Untergründen in den Anwendungsbereichen

Bau, wie z. B.

- Antigraffiti / Antisoiling Coatings ,
- Easy-To-Clean Coatings,
- weitere Beschichtungen aller Art (wie z. B. Balkonbeschichtungen, Dach (ziegel)beschichtungen, Einbrennlacke, Farben und Lacke, Fassadenfarben, Bodenbeschichtungen, leicht-, mittel und hochbelastbare Industrieböden, Parkdeckbeschichtungen, Sportböden),
- Abdichtungen,
- Betonfertigteile,
- Betonformteile,
- Fliese und Fuge,



- 41 -

- Kleb- und Dichtstoffe,
- Lärmschutzwände,
- Korrosionsschutz,
- Putze und Dekorputze,
- 5 • Wärmedämmverbundsysteme (WDVS) und Wärmedämmsysteme (WDS)

sowie

Nichtbau und Industrie, wie z. B.

- 10 • Automobilindustrie,
- Coil Coatings,
- Einbrennlacke,
- Glasfassaden und Glasoberflächen,
- Keramik und Sanitärkeramik,
- 15 • Lederzurichtung,
- oberflächenmodifizierte Füllstoffe und Pigmente,
- Papierbeschichtung,
- Rotoren von Windkraftanlagen,
- Schiffsfarben.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/007592

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D175/04 C08G18/08 C08F283/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D C08G C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 339 862 A (ICI PLC ; ICI RESINS BV (NL); ICI AMERICA INC (US)) 2 November 1989 (1989-11-02) cited in the application examples 1,2	1,2,6-25
X	DE 197 22 403 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 4 December 1997 (1997-12-04)  example 1	1,2, 6-15, 22-25
X	WO 00/37518 A (KERN ALFRED ; MAIER ALOIS (DE); INGRISCH STEFAN (DE); WEICHMANN JOSEF) 29 June 2000 (2000-06-29) examples 1-7	1,2,6-25

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 October 2004

Date of mailing of the international search report

16/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lanz, S

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/007592

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0339862	A	02-11-1989	AU	3339389 A		01-11-1990
			BR	8901966 A		05-12-1989
			EP	0339862 A1		02-11-1989
			JP	2084419 A		26-03-1990
			US	5039739 A		13-08-1991
DE 19722403	A	04-12-1997	JP	9316288 A		09-12-1997
			DE	19722403 A1		04-12-1997
			US	6069191 A		30-05-2000
WO 0037518	A	29-06-2000	DE	19858554 A1		21-06-2000
			AT	232546 T		15-02-2003
			DE	59904303 D1		20-03-2003
			DK	1151020 T3		10-06-2003
			WO	0037518 A1		29-06-2000
			EP	1151020 A1		07-11-2001
			ES	2192097 T3		16-09-2003
			PT	1151020 T		30-06-2003
			US	6462127 B1		08-10-2002